

Maples 10/045,046

INVENTOR:

PATENT ASSIGNEE(S):

PATENT INFORMATION:

FOR FUEL CELL

HARADA HIROYUKI

CHLORINE ENG CORP LTD

PATENT NO	KIND	DATE	ERA	MAIN IPC
JP 06020710	A	19940128	Heisei	H01M008-02

APPLICATION INFORMATION

STN FORMAT:

JP 1992-174480

19920701

ORIGINAL:

JP04174480

Heisei

PRIORITY APPLN. INFO.:

JP 1992-174480

19920701

SOURCE:

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN (CD-ROM), Unexamined Applications, Vol. 1994

AN 1994-020710 JAPIO

AB PURPOSE: To efficiently make a gas diffusion **electrode** by junctioning a specified **anode** ion exchange film with carbon cloth covered with **electrode catalyst**, using the **anode** ion exchange film which has a specified thickness and specified ion exchange capacity.
CONSTITUTION: A parfluosulfonic acid **copolymer anode ion exchange** film 1 has the structure shown by formulae I and II. But, X is H, Na or K, k is 2.1-7.6, m is 3.8-9.3, and l and n are positive numbers. This has a specified thickness at room temperature, and the surface of the film has specified ion exchange capacity. On one side of the exchange film, an **electrode catalyst** layer 3 is made to serve as an **anode** by covering the surface of conductive and gas transmitting carbon cloth with a mixture consisting of carbon particles bearing **electrode catalysts** and **polytetrafluoroethylene** dispersed liquid, and compression-bonding them. A **water-repellent layer** is provided similarly to serve as a **cathode** by covering the opposite side of the carbon cloth 4 provided with an **electrode catalyst** layer 2 with a mixture consisting of carbon particles and **polytetrafluoroethylene** dispersed liquid, and compression-bonding them.

COPYRIGHT: (C) 1994, JPO&Japio

IC ICM H01M008-02

ICS H01M008-10

L103 ANSWER 8 OF 10 JAPIO (C) 2004 JPO on STN

ACCESSION NUMBER:

1986-185866

JAPIO

TITLE:

FUEL CELL

INVENTOR:

MAOKA TADANORI; UENO SANJI

PATENT ASSIGNEE(S):

TOSHIBA CORP

PATENT INFORMATION:

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-20710

(43)公開日 平成6年(1994)1月28日

(51)Int.Cl.⁵

H 0 1 M 8/02
8/10

識別記号

E 9062-4K
9062-4K

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全 9 頁)

(21)出願番号 特願平4-174480

(22)出願日 平成4年(1992)7月1日

(71)出願人 000105040

クロリンエンジニアズ株式会社
東京都江東区深川2丁目6番11号 富岡橋
ビル

(72)発明者 原田 博之

神奈川県横浜市栄区犬山町28番16号

(74)代理人 弁理士 中村 稔 (外6名)

(54)【発明の名称】 燃料電池用ガス拡散電極の製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 高い起電力を示すプロトン移動タイプの固体
高分子電解質型燃料電池のガス拡散電極の製造。

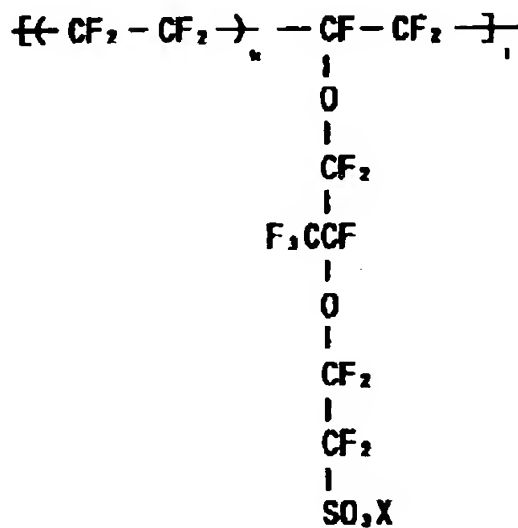
【構成】 アノード用の導電性及びガス透過性を有する
カーボン布またはカーボンペーパーの表面に、電極触媒
を担持した炭素粒子とポリテトラフルオロエチレン分散
液とからなる混合物を被覆して圧着接合させることによ
り電極触媒層を設けるとともに、これとは別にカソード
用として、アノード用のものと同様にして電極触媒層を
設けたカーボン布またはカーボンペーパーの電極触媒層
とは反対側の面に炭素粒子とポリテトラフルオロエチレ
ン分散液とからなる混合物を被覆して圧着接合させた固
体高分子電解質型燃料電池用ガス拡散電極の製造方法。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 陽イオン交換膜の両面にアノード用及びカソード用の電極触媒層とカーボン布またはカーボンペーパーをこの順で有する固体高分子電解質型燃料電池用ガス拡散電極の製造方法であって、アノード用の導電性及びガス透過性を有するカーボン布またはカーボンペーパーの表面に、電極触媒を担持した炭素粒子とポリテトラフルオロエチレン分散液とからなる混合物を被覆して圧着接合させることにより電極触媒*

(1)



(XはH、NaまたはKを表し、kは約2.1～約7.6であり、mは約3.8～9.3であり、l及びnは正の数を表す)のパーフルオロスルホン酸基を有するコポリマー膜からなり、室温条件下乾燥状態で膜厚が50～150μm、イオン交換容量が0.83～1.43ミリ当量/g(乾燥樹脂)である陽イオン交換膜表面に、前記アノード用及びカソード用のカーボン布またはカーボンペーパー表面に設けた電極触媒層をその表面が前記陽イオン交換膜に接触するようにしてカーボン布またはカーボンペーパーとともに圧着接合することからなり、前記電極触媒層と陽イオン交換膜との圧着接合を、圧着接合される陽イオン交換膜及び電極触媒層の表面のいずれかまたは両方に上記構造式(1)または(2)を有しかつ使用する陽イオン交換膜のコポリマーのXと同じ種類の元素をXとして有するパーフルオロスルホン酸系コポリマーの溶液または分散液を被覆し、各接合面を合わせて電極触媒層を設けたカーボン布またはカーボンペーパーと陽イオン交換膜とを載置し、陽イオン交換膜のコポリマーの軟化温度よりも10℃以上低い温度で全体をホットプレスして行うことを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池用ガス拡散電極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

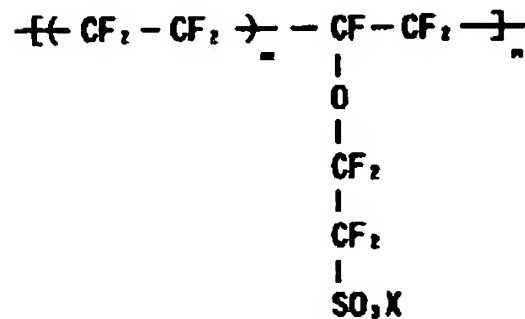
【産業上の利用分野】本発明は、水素含有気体と酸素含有気体及び電解質として陽イオン交換膜を使用するプロトン移動タイプの燃料電池(PEMFC、Proton Exch※50

2

*層を設けるとともに、これとは別にカソード用として、アノード用のものと同様にして電極触媒層を設けたカーボン布またはカーボンペーパーの電極触媒層とは反対側の面に炭素粒子とポリテトラフルオロエチレン分散液とからなる混合物を被覆して圧着接合させることにより撥水性層を設け、テトラフルオロエチレン単位と側鎖にスルホン酸基を有するパーフルオロビニルエーテル単位からなる下記構造式(1)または(2)

【化1】

(2)



※nge MembraneFuel Cell)用ガス拡散電極の製造方法に係る。

【0002】

【従来の技術と発明が解決すべき課題】電解質として陽イオン交換膜を使用する固体高分子電解質型燃料電池は、リン酸型燃料電池、溶融炭酸塩型燃料電池、固体電解質型燃料電池に次ぎ、第4のタイプの燃料電池として開発されたが、それまでに開発されていた燃料電池と比較して出力が高い特徴があり、且つ、そのコンパクトさ故に実用化に対する期待が高く、現在鋭意改良が検討されている。

【0003】このタイプの燃料電池は、PEMFC(Proton Exchange Membrane Fuel Cell)と称され、一般に添付の図1に示すような構造を有する。このPEMFCの心臓部となる固体高分子電解質である陽イオン交換膜としては、膜の耐久性、耐薬品性、耐酸化劣化性、耐熱安定性等からパーフルオロスルホン酸型陽イオン交換膜が好適とされているが、PEMFCの性能を充分に発揮させるためには、陽イオン交換膜自身の物性と膜表面に結合されるアノード用及びカソード用の電極触媒層との組合せで、バランスのとれた性能を得ることが重要である。

【0004】従来のPEMFC用の陽イオン交換膜としては、市販されているパーフルオロスルホン酸型陽イオン交換膜で米国デュポン社製のNafion膜、例えばNafion117(イオン交換基に水素イオンを有する(H

形)、イオン交換容量 0.909ミリ当量/g乾燥樹脂、膜厚約178 μm)が主として使用されているが、PEMFCに使用する場合、イオン交換容量が低く膜厚が厚すぎることから膜抵抗が高くなること等に起因してセル電圧が低くなることが問題とされており、特にPEMFCの陰極に空気を使用する場合には十分なセル電圧が得られず、実用上問題とされている。

【0005】一方、図1に示すようにPEMFCは陽イオン交換膜面上にアノード用及びカソード用の電極触媒層、導電性のカーボン布またはカーボンペーパーを有するが、陽イオン交換膜とアノード用及びカソード用の電極触媒層の性能が有効に発揮され、結果としてPEMFCの性能が十分に発揮されるためには、これ等の陽イオン交換膜及びアノード用、カソード用の電極触媒層を有するカーボン布またはカーボンペーパーが十分に一体化されていることが必要であり、従って陽イオン交換膜、アノード用及びカソード用の電極触媒層及びカーボン布またはカーボンペーパーの接合方法も重要である。従来、陽イオン交換膜とアノード用及びカソード用の電極触媒層との接合方法としては、予め電極触媒、微粒子炭素と疎水性樹脂のバインダーとしてのポリテトラフルオロエチレン分散液との混合物をシート状の基材(例えばアルミ箔、ポリエステルフィルム、ポリオレフィンフィルムのようなプラスチックフィルム等)上に均一に塗布し乾燥して薄膜上の電極触媒層を別個に作成し、これを陽イオン交換膜上に転写しホットプレスで圧着結合する方法、あるいは前記混合物を陽イオン交換膜上に直接塗布し乾燥した後ホットプレスで圧着結合する方法が知られている。しかしながらこれらの方法では、疎水性樹脂のバインダーとして使用するポリテトラフルオロエチレンの軟化温度が陽イオン交換膜の軟化温度に較べてかなり高く、また電極触媒、微粒子炭素と疎水性樹脂のバインダーのポリテトラフルオロエチレンエマルジョンとの混合比率によりホットプレスに使用する温度を高くする必要があること等から圧着結合のためのホットプレスの条件設定が難しく十分な接合を得ることが困難であり、ま

た電極触媒層が厚くなりやすく、さらにはガス拡散電極製造の工程が多くなり、PEMFCの価格が高くなるという問題がある。

【0006】従って、陽イオン交換膜、アノード用及びカソード用の電極触媒を被覆したカーボン布またはカーボンペーパーの接合方法についての改善が必要である。

【0007】

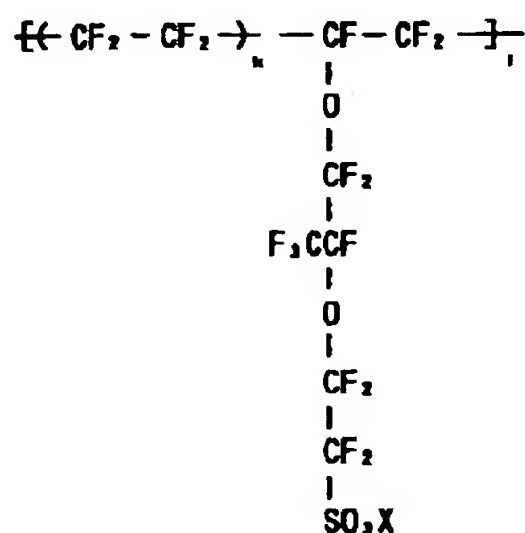
【課題を解決するための手段】本発明者は、上記のような観点から陽イオン交換膜自体の性質及び陽イオン交換膜、アノード用及びカソード用の電極触媒を被覆したカーボン布またはカーボンペーパーの接合方法について鋭意検討を重ねた結果、特定の厚さと特定のイオン交換容量を有する陽イオン交換膜を使用し、特定の陽イオン交換膜とアノード用及びカソード用の電極触媒を被覆したカーボン布またはカーボンペーパーを接合することにより、高いモル電圧を有するPEMFCを製造し得るPEMFC用ガス拡散電極を極めて効率よく製造し得ることを見出し、本発明に到達したものである。

【0008】本発明は、陽イオン交換膜の両面にアノード用及びカソード用の電極触媒層とカーボン布またはカーボンペーパーをこの順で有する固体高分子電解質型燃料電池用ガス拡散電極の製造方法であって、アノード用の導電性及びガス透過性を有するカーボン布またはカーボンペーパーの表面に、電極触媒を担持した炭素粒子とポリテトラフルオロエチレン分散液とからなる混合物を被覆して圧着接合させることにより電極触媒層を設けるとともに、これとは別にカソード用として、アノード用のものと同様にして電極触媒層を設けたカーボン布またはカーボンペーパーの電極触媒層とは反対側の面に炭素粒子とポリテトラフルオロエチレン分散液とからなる混合物を被覆して圧着接合させることにより攪水性層を設け、テトラフルオロエチレン単位と側鎖にスルホン酸基を有するパーフルオロビニルエーテル単位からなる下記構造式(1)または(2)

【化2】

5

(1)



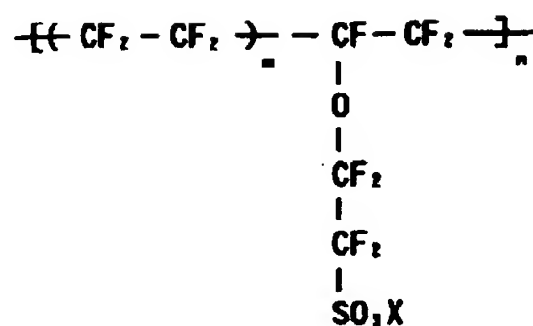
(XはH、NaまたはKを表し、kは約2.1～約7.6であり、mは約3.8～9.3であり、l及びnは正の数を表す)のパーフルオロスルホン酸基を有するコポリマー膜からなり、室温条件下乾燥状態で膜厚が50～150 μm 、イオン交換容量が0.83～1.43ミリ当量/g(乾燥樹脂)である陽イオン交換膜表面に、前記アノード用及びカソード用のカーボン布またはカーボンペーパー表面に設けた電極触媒層をその表面が前記陽イオン交換膜に接触するようにしてカーボン布またはカーボンペーパーとともに圧着接合することからなり、前記電極触媒層と陽イオン交換膜との圧着接合を、圧着接合される陽イオン交換膜及び電極触媒層の表面のいずれかまたは両方に上記構造式(1)または(2)を有しかつ使用する陽イオン交換膜のコポリマーのXと同じ種類の元素をXとして有するパーフルオロスルホン酸系コポリマーの溶液または分散液を被覆し、各接合面を合わせて電極触媒層を設けたカーボン布またはカーボンペーパーと陽イオン交換膜とを載置し、陽イオン交換膜のコポリマーの軟化温度よりも10℃以上低い温度で全体をホットプレスして行うことを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池用ガス拡散電極の製造方法である。

【0009】本発明で使用する導電性及びガス透過性を有するカーボン布またはカーボンペーパーとしては、従来よりPEMFC用ガス拡散電極の製造に使用されているものを使用することができ、炭素繊維から種々の織布法により製造された炭素繊維の平織布、あるいは不織布、炭素繊維を抄紙したカーボンペーパーが含まれる。これらのカーボン布またはカーボンペーパーは、0.2～0.5 mm程度の厚さ、100～400 g/m²程度の重量を有するものが好ましく使用できる。

【0010】市販されるカーボン布及びカーボンペーパーで好ましいものとしては、東レ(株)製のトレカ織物(平織布)及びカーボンペーパーが挙げられ、トレカ #6344B(厚さ0.38 mm, 320 g/m²)、トレカ #6343(厚さ0.27 mm, 200 g/m²)等の平織炭素繊維布、トレカ TGP-120*50

6

(2)



* (厚さ0.37 mm, 170 g/m²)等の炭素繊維ペーパーが含まれる。また後述するように、これ等のカーボン布またはカーボンペーパーに電極触媒層を設けたものも市販されている。

- 20 【0011】電極触媒層に使用される電極触媒は、従来より固体高分子電解質型の燃料電池に使用されているものでよく、Pt、Rh、Ir、Ru等が使用できるが、通常は白金が用いられ、例えば粒径約15～30オングストロームの白金触媒を被覆した粒径約50～100 オングストロームの微粒子状の炭素粒子(白金含有量は一般的には10～20重量%程度)が用いられる。このような微粒子状の炭素粒子に白金触媒を被覆したものとしては、E-T E K社より、Platinum on Vulcan XC-72またはPlatinum on Vulcan XC-72Rとして炭素粒子に対して5～30重量%の白金を担持させた触媒物質(炭素粒子の直径約100オングストローム、表面積100～200g/m²、白金粒子径約20オングストローム)が製造、販売されている。

- 30 【0012】電極触媒層は、上記の触媒物質と、疎水性樹脂のバインダーとしてのポリテトラフルオロエチレンの分散液あるいは一部低分子化したポリテトラフルオロエチレンの分散液とを均一に混合したペースト状混合物を前記カーボン布またはカーボンペーパーに被覆しホットプレスすることによって設けられる。これによりカーボン布またはカーボンペーパーの開孔部分に埋め込まれたような形態で電極触媒層が形成される。触媒塗布量は白金の場合、0.04～0.5mg/cm²程度が好ましい。

- 40 【0013】疎水性樹脂を含有するペーストはできるだけ均一に被覆し(被覆量は60～70grペースト/m²(カーボン布又はカーボンペーパー))、室温である程度自然乾燥した後または直ちに減圧乾燥する。電極触媒層の厚さは、カーボン布またはカーボンペーパーへの白金触媒の付着量に関係するが、通常50～100 μm 程度である。

- 【0014】疎水性樹脂のバインダーとしては、通常はポリテトラフルオロエチレンが使用される。電極触媒と疎水性樹脂のバインダーを含むペースト状混合物は、電

極触媒を担持した炭素粒子とポリテトラフルオロエチレン分散液を均一に混合することによって調製することができる。通常、電極触媒を担持した炭素粒子とポリテトラフルオロエチレン分散液からなるペースト中のポリテトラフルオロエチレンの含有量は約50重量%程度になるように調製される。ホットプレス条件も任意に選択することができるが、通常約290~350℃の温度、80~150 kg/cm²の圧力で約3~60分の条件で行うことができる。上記で使用するポリテトラフルオロエチレン分散液は水を分散媒とし、界面活性剤を分散剤として使用して調製することができるが、種々のポリテトラフルオロエチレン分散液が市販されており、これ等を好適に使用できる。これらの分散液はコロイド状のポリテトラフルオロエチレンを含むものである。

【0015】上記のようなカーボン布またはカーボンペーパー全体に埋め込まれたような形態で電極触媒層を形成したものがE-TEK社より市販されており、電極触媒層の厚さが数十μm~100μm程度、白金触媒の付着量が0.04mg/cm²~約0.5mg/cm²程度のものが入手可能である。

【0016】PEMFCのカソード側で使用するカーボン布またはカーボンペーパーについては、カソード側で生成する水が電極触媒層に侵入するのを防ぐために電極触媒層を設けた面とは反対の面に撥水性を付与する必要がある。この撥水性付与は、炭素粒子（電極触媒層を形成するのに使用したものと同様のもの）で触媒を担持させていないものと疎水性樹脂のバインダーとしてのポリテトラフルオロエチレンの分散液を使用してペースト状混合物を調製してこれをカーボン布またはカーボンペーパーの電極触媒層を設けたのとは反対面に被覆して、ホットプレスすることにより行うことができる。ホットプレス条件は電極触媒層を形成する場合と同様でよいが、ペーストの量は導電性及びガス透過性を損わない程度の被覆量でよく、カーボン布またはカーボンペーパーの開孔部分に埋め込まれるような量でよい。上記のようなカーボン布またはカーボンペーパー上に形成した電極触媒層を下記の陽イオン交換膜に圧着接合する。

【0017】本発明で使用する陽イオン交換膜は、上記構造式(1)または(2)で示される、テトラフルオロエチレン単位と側鎖に-SO₃H、-SO₃Kまたは-SO₃Na基を有するパーフルオロビニルエーテル単位で構成されるコポリマーからなる。側鎖に-SO₃Kまたは-SO₃Na基を有するこのコポリマー（K形及びNa形）膜は、テトラフルオロエチレンと側鎖の末端にスルホンフルオライド(-SO₂F)基を有するパーフルオロビニルエーテルの共重合により得られたコポリマーの膜をKOHまたはNaOHの水溶液および/またはアルコール溶液および/またはジメチルスルホキシドからなる混合溶液で処理することによって得られる。側鎖に-SO₃Hを有するコポリマー（H形）膜は上記K形及びNa形のコポリマー膜を希硫酸水溶液に浸漬す

ることにより得られる。

【0018】上記で得られる陽イオン交換膜のイオン交換容量は、モノマーとして使用されるテトラフルオロエチレンと側鎖の末端にスルホンフルオライド基(-SO₂F)を有するパーフルオロビニルエーテル系モノマーとの共重合比を変えて重合を行い、合成されたコポリマーの側鎖の-SO₂F基をスルホン酸基に変性することにより変更することが可能であるが、0.83~1.43ミリ当量/g（乾燥樹脂）、好ましくは0.91~1.25ミリ当量/g（乾燥樹脂）のものを使用する。イオン交換容量が十分に大きいことは、単に膜抵抗を低くするだけでなくPEMFCにおいて陽極触媒によるプロトンの陰極への移動能を向上させ、膜の平衡含有水分を高めると共に、陰極で生成した水が陽極側に逆拡散し易くなるのでPEMFCの運転中の膜の乾燥を抑制する働きもあり、また膜の導電性の向上にも有効である。但し、イオン交換容量が大きすぎると膜強度が低下すること、膜内の水分含有量が大きくなりすぎる等の弊害があり好ましくない。

【0019】陽イオン交換膜の乾燥膜厚は、50~150μm、好ましくは70~140μmである。陽イオン交換膜の膜厚は、陰極側で生成した水を陽極側へ移行せしめる上で重要なファクターとなり、PEMFCの最適なバランスのとれた性能を保持させるためには、イオン交換容量の選択と共に最適な膜厚を選択することが重要である。

【0020】上記陽イオン交換膜の両面に、前記のアノード用及びカソード用の電極触媒層を設けたカーボン布またはペーパーを、陽イオン交換膜表面に電極触媒層が接触するように圧着接合する。カソード側には、カーボン布またはカーボンペーパーの電極触媒層を被覆したのとは反対の面に炭素粒子とポリテトラフルオロエチレン分散液からなる混合物を被覆して圧着接合して撥水性層を設けたものを使用する。陽イオン交換膜とアノード用及びカソード用のカーボン布またはカーボンペーパーに被覆された電極触媒層との接合は、陽イオン交換膜及び電極触媒層のいずれかまたは両方の接合する表面に前記式(1)または(2)の構造を有するパーフルオロスルホン酸コポリマーの溶液または分散液を被覆して両者の接合面を合わせて全体をホットプレスすることにより行う。

【0021】このとき、電極触媒層の表面に被覆される溶液または分散液中の前記式(1)または(2)の構造を有するパーフルオロスルホン酸コポリマーに含まれるXは、陽イオン交換膜を構成する前記式(1)または(2)の構造を有するパーフルオロスルホン酸コポリマーに含まれるXと同じ元素であるようにする。即ち、陽イオン交換膜のスルホン酸基のXがHの場合にはHを（H形）、Naの場合にはNaを（Na形）、Kの場合にはKを（K形）Xとして有するパーフルオロスルホン酸コポリマーをバインダーとして含む溶液または分散液を使用する。溶液または分散液中のパーフルオロスルホン酸コポリマーはその元素Xの種類が陽イオン交換膜の元素Xの種類に合

致していればよく、その構造は前記式(1)または(2)のいずれのものも使用することができ、陽イオン交換膜のコポリマーの構造と合致している必要はない。溶液または分散液中のコポリマーの濃度は1~5重量%程度であることが好ましい。

【0022】上記溶液または分散液の調製においては、前記式(1)または(2)の構造を有するパーフルオロスルホン酸系コポリマーでH形のコポリマー溶液または分散液を、特に限定されないが、例えば低級脂肪族アルコールと水との混合溶媒中の溶液または分散液として調製することができ、これを約5%程度のNaOH溶液またはKOH溶液の化学量論的に必要な量を使用して中和することによりK形またはNa形のパーフルオロスルホン酸系コポリマーの溶液または分散液をそれぞれ調製することができる。式(1)または(2)の構造を有するパーフルオロスルホン酸系コポリマーでH形のものを低級脂肪族アルコール例えばイソプロパノールと水との混合溶媒に溶解した溶液は市販されており、例えば、Aldrich Chemical Co.からNafion Solutionの名称で販売されている(低級アルコール85重量%、水15重量%の混合物中のコポリマー含有量5重量%の混合液)。このように、電極触媒層を陽イオン交換膜に圧着接合する際に使用するバインダーとして陽イオン交換膜のパーフルオロスルホン酸系コポリマーと同種のパーフルオロスルホン酸系コポリマー溶液または分散液を使用することにより容易にホットプレスで圧着結合することができ、更にコポリマーがNa形またはK形である場合はこれにより陽イオン交換膜自体の軟化温度が高くなりホットプレスを高温で行うことができ、陽イオン交換膜面と電極触媒層の密着性と結合性が著しく改善される。

【0023】上記のようにして形成したコポリマー溶液または分散液を、カーボン布またはカーボンペーパー上の電極触媒層表面に均一に被覆して、溶液または分散液中の溶媒を十分に除去する。溶液または分散液の被覆量は乾燥膜厚が5~20 μm 程度となるような量とすることが好ましい。乾燥は電極触媒層の乾燥と同様の条件で行うことができるが、コポリマー溶液または分散液は電極触媒層よりも薄く塗布されるので膨潤等のおそれは少なく常圧で行うことができる。その後、被覆面を陽イオン交換膜表面上に載置して、陽イオン交換膜の軟化温度より10℃以上低い温度でホットプレスを行い一体化されたPEMFC用ガス拡散電極が得られる。

【0024】上記の通りホットプレスは、陽イオン交換膜のコポリマーの軟化温度(JIS K7196-1991に規定された、熱可塑性プラスチックフィルム及びシートの熱機械分析による軟化温度試験方法により測定したもの)よりも少なくとも10℃以上低い温度で行うが、これよりも高い温度ではコポリマー膜内の水分が急激に気化し、陽イオン交換膜と電極触媒層との十分な密着性を確保するために好ましくない。

【0025】陽イオン交換膜の軟化温度は、膜を構成するコポリマーの平均分子量及びイオン交換容量更には膜中の平衡含有水分率等により左右されるが、H形である前記式(1)または(2)のコポリマーのスルホン酸膜の場合、一般に約100~150℃の範囲にある。従って、この場合のホットプレス時の温度は少なくとも140℃以下、好ましくは130℃以下である。K形またはNa形である陽イオン交換膜の軟化温度もやはり膜を構成するコポリマーの平均分子量及びイオン交換容量更には膜中の平衡含有水分率等により左右されるが、K形またはNa形である前記式(1)または(2)のコポリマーのスルホン酸膜はイオン架橋型の構造を形成しているものと考えられるためにH形であるものに比較して軟化温度は高く、一般に約200~260℃の範囲にある。従って、ホットプレス時の温度は少なくとも250℃以下、好ましくは200℃以下である。

【0026】ホットプレス時の圧力は、H形である前記式(1)または(2)のコポリマーのスルホン酸膜の場合、少なくとも80kg/cm²以上、好ましくは120kg/cm²以上であり、K形またはNa形の場合は少なくとも120kg/cm²以上、好ましくは140kg/cm²以上である。ホットプレスの時間は、圧力、温度等により変化し得るが、通常数分~数十分であり、例えば5~60分である。

【0027】本発明に使用する陽イオン交換膜の平均分子量は膜の機械的強度及び製膜性の観点から、好ましくは30万~240万、より好ましくは90万~120万であるが、これに限定されるものではない。コポリマー溶液または分散液のコポリマー平均分子量は、膜よりも若干低いか同程度である。ホットプレスの後、一体化されたPEMFC用ガス拡散電極は、使用されたコポリマー膜がK形またはNa形の場合には、室温で5重量%硫酸水溶液に16時間程度浸漬することによりH形に変えられる。

【0028】図1に示した通り、上記カーボン布またはカーボンペーパーの電極触媒層が設けられた面とは反対の面にはカーボンプレート(微粉末炭素とポリフッ化ビニリデン粉末または低分子化したポリテトラフルオロエチレン粉末をドライブレンドしてホットプレスにより板状に成形したもの)7及び8が設けられる。両極のカーボンプレートの厚さは数mmであり、その内面には燃料ガスを供給するための幅約1.0~1.5mm、深さ約1.0~1.2mmの溝が約1.0~1.5mm間隔で垂直に設けられており、ガスは下側から上方へ供給される。本発明方法により製造されたガス拡散電極を使用したPEMFCは、水素/空気または酸素を供給して運転することが可能であり、アノード側燃料ガスとして天然ガス改質ガス(COが5PPM以下のH₂/CO₂ガス)、メタノール/水蒸気改質ガス(COが5PPM以下のH₂/CO₂ガス)、水素貯蔵合金から脱着された水素、CNG改質ガス(COが5PPM以下の水素含有ガス)、さらに食塩電解で副生される水素等を使用して運転することも可能である。尚、PEMFCで

は、アノード側からプロトンがカソードへ移動する際にプロトン1モルに対して、水が3~5モル程度同伴されるので、膜のアノード側のドライアップ(dry up)を防止するために予め吸湿させた水素を供給することが好ましい。

【0029】アノード及びカソードのターミナル端子はカーボン布またはカーボンペーパー及びカーボンプレートに設けられてもよく、これらのターミナルから直流電流を取り出すことが可能である。本発明の方法により製造されたPEMFC用ガス拡散電極を使用したPEMFCは、自動車用、潜水艦用、宇宙用、オンサイト発電用として好適であり、またニッケル-カドミウム二次電池の代替、クロル-アルカリ電解の副生水素利用、カソード側で得られる温水の暖房等への利用等の効用も期待できる。

【0030】

【発明の効果】本発明方法においては、アノード用及びカソード用の電極触媒層を被覆したカーボン布またはカーボンペーパーを陽イオン交換膜に接合する際に使用するバインダーとして陽イオン交換膜のパーフルオロスルホン酸系コポリマーと同種のパーフルオロスルホン酸系コポリマー溶液または分散液を使用することによりホットプレスの条件設定を容易にするものであるが、さらにコポリマーがNa形またはK形である場合はこれにより陽イオン交換膜自体の軟化温度が高くなりホットプレスを高温で行うことができ、陽イオン交換膜面と電極触媒層の密着性と結合性が改善されることにより電気抵抗性が著しく改善され、従って高いセル電圧を発生するPEMFCを提供し得るPEMFC用ガス拡散電極を製造することができる。また、カーボン布またはカーボンペーパー上に被覆された電極触媒層を陽イオン交換膜の両面に1回のホットプレスで接合することができるので、極めて効率よくPEMFC用ガス拡散電極を製造することができる。

【0031】

【実施例】以下、実施例により本発明の詳細を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0032】実施例1

前記式(1)の構造を有するパーフルオロスルホン酸系コポリマーでH形である膜(乾燥膜厚が125 μ m、イオン交換容量が1.12ミリ当量/g(乾燥樹脂)、軟化温度約140 $^{\circ}$ C、平均分子量約100万)を使用した。一方、表面積*

セル電流密度(A/cm ²)	1.0	2.0	3.0
セル電圧(Volt)	0.71	0.62	0.51

【0033】実施例2

前記構造式(2)の構造を有するコポリマーからなる陽イオン交換膜(H形、乾燥膜厚125 μ m、イオン交換容量1.33ミリ当量/g(乾燥樹脂)、軟化温度約130 $^{\circ}$ C、平均分子量約90万)を用い、電極触媒層を被覆したカーボン

*が約200m²/g、平均粒子径が約100オングストロームの炭素粒子(E-T E K社製Vulcan XC-72)の表面に粒径5~20オングストロームの白金触媒を9.9重量%担持させた電極触媒と約50重量%ポリテトラフルオロエチレン分散液からなる混合物で、ポリテトラフルオロエチレン含有量が約50重量%になるように均一に混合して調製したペースト状混合物を調製し、これをカーボン布(東レ

(株)製平織炭素繊維布トレカ#6644B、厚さ0.38mm、320g/m²)の表面に厚さ約100 μ mで均一に塗布し乾燥した後、340 $^{\circ}$ Cで約30分ホットプレスして白金付着量が約0.5mg/cm²(電極面積)のアノード用の電極触媒層を被覆したカーボン布(I)を形成した。別に、上記と同様に形成した電極触媒層を被覆したカーボン布(I)の電極触媒層とは反対の面に、白金触媒を担持していない炭素粒子Vulcan XC-72とポリテトラフルオロエチレンエマルジョンを上記と同様に均一に混合して調製したペースト状混合物を厚さ約50 μ mで均一に塗布し乾燥した後、340 $^{\circ}$ Cで約25分ホットプレスして該面に親水性を付与した親水処理したカソード用の電極触媒層を被覆したカーボン布(II)を得た。次に低級アルコールを主体とする混合溶媒中の前記式(1)においてXがHである構造を有するH形のパーフルオロスルホン酸コポリマー(イオン交換容量約0.91ミリ当量/g(乾燥樹脂)、平均分子量約90万)の5重量%溶液であるNafion Solution (Aldrich Chemical Co. から販売)を前記カーボン布

(I)及び(II)の電極触媒層表面に乾燥膜厚で約5~10 μ mとなるように塗布し、乾燥した。これらのカーボン布(I)及び(II)と前記陽イオン交換膜を、カーボン布(I)及び(II)のNafion Solutionの被覆面が陽イオン交換膜の両面に接触するように載置し約130 $^{\circ}$ C、約140kg/cm²で約60分ホットプレスしてカーボン布(I)及び(II)と陽イオン交換膜を一体化してPEMFC用ガス拡散電極を作成した。上記で得られた一体化されたPEMFC用ガス拡散電極の両面のカーボン布上に、アノード及びカソード用のカーボンプレート(内側面に垂直方向に幅1.2mm、深さ1.2mmの溝が間隔1.2mmで設けられており、溝近傍の背面内部に冷却水を供給する通路を設けたもの)を耐熱性シリコンゴムからなるガスケットを介してそれぞれ圧着してPEMFCとした(有効電極面積12.5cm \times 12.5cm)。このPEMFCに水素及び酸素をそれぞれ3atm及び5atmで供給し、80 $^{\circ}$ Cで運転した結果、次の性能が得られた。

※布と陽イオン交換膜の一体化のためのホットプレスを温度約120 $^{\circ}$ C、圧力約140kg/cm²で約60分間行った以外は実施例1と同様にしてPEMFC用電極を作成した。さらに実施例1と同様にしてPEMFCを形成し運転した結果、次の性能が得られた。

13			14
セル電流密度 (A/cm ²)	1.0	2.0	3.0
セル電圧 (Volt)	0.78	0.68	0.58

【0034】実施例3

前記構造式(1)の構造を有するコポリマーからなる陽イオン交換膜(H形、乾燥膜厚76 μ m、イオン交換容量1.12ミリ当量/g(乾燥樹脂)、軟化温度約135℃、平均分子量約90万)を用い、電極触媒層を被覆したカーボン布と陽イオン交換膜の一体化のためのホットプレス温度*

セル電流密度 (A/cm ²)	1.0	2.0	3.0
セル電圧 (Volt)	0.73	0.63	0.53

【0035】実施例4

前記構造式(1)の構造を有するコポリマーからなる陽イオン交換膜(Na形、乾燥膜厚100 μ m、イオン交換容量1.12ミリ当量/g(乾燥樹脂)、軟化温度約220℃、平均分子量約100万)を用い、白金付着量は約0.2 mg/cm²となるようにし、Nafion Solutionの代わりにNafion Solutionの中に含まれるスルホン酸基のHを実質的に全てNaに換えるのに必要な量の5重量%NaOH水溶液で中和したものを使用し、さらに電極触媒層を被覆したカーボン※

セル電流密度 (A/cm ²)	1.0	2.0	3.0
セル電圧 (Volt)	0.72	0.62	0.52

【0036】実施例5

カーボン布トレカ#6644Bの代わりにカーボンペーパー(東レ(株)製TPG-120、厚さ0.37mm、170g/m²)を使用し★

セル電流密度 (A/cm ²)	1.0	2.0	3.0
セル電圧 (Volt)	0.72	0.62	0.52

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は電解質として陽イオン交換膜を使用するプロトン移動タイプの固体高分子電解質型燃料電池の概略断面図である。

【符号の説明】

- 1 パーフルオロスルホン酸系コポリマー陽イオン交換膜
- 2 アノード電極触媒層
- 3 カソード電極触媒層

*約125℃、圧力約130kg/cm²で約60分間行った以外は実施例1と同様にしてPEMFC用ガス拡散電極を作成した。さらに実施例1と同様にしてPEMFCを形成し、酸素の代わりに空気を供給した以外は実施例1と同様に運転した結果、次の性能が得られた。

※布と陽イオン交換膜の一体化のためのホットプレス温度約210℃、圧力約150kg/cm²で約60分間行った以外は実施例1と同様にしてPEMFCガス用拡散電極を作成した。このガス拡散電極を5%硫酸水溶液中に室温で約16時間浸漬して全体をH形に変えた。さらに実施例1と同様にしてPEMFCを形成し、酸素の代わりに空気を供給した以外は実施例1と同様に運転した結果、次の性能が得られた。

★た以外は実施例1と同様にしてPEMFC用ガス拡散電極を作成し、PEMFCを形成して運転した結果、次の性能が得られた。

- ☆4 アノード用カーボン布またはペーパー
- 5 カソード用カーボン布またはペーパー
- 6 カーボン布またはペーパーの電極触媒層とは反対側の面に被覆された撥水処理層
- 7 アノード用水素含有ガス供給用溝付きカーボンプレート
- 8 カソード用酸素または空気供給用溝付きカーボンプレート
- ☆9 カソード用冷却水供給路

【図1】

